

PAT-NO: JP403048415A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03048415 A
TITLE: PASTE COMPOSITION AND MANUFACTURE OF
LAMINATED CERAMIC CAPACITOR
PUBN-DATE: March 1, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
NAKATANI, SEIICHI
YUHAKU, SEI
NISHIMURA, TSUTOMU
HAKOTANI, YASUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP01184068
APPL-DATE: July 17, 1989

INT-CL (IPC): H01G004/12, H01G004/12

US-CL-CURRENT: 361/321.3

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain copper oxide paste having satisfactory matching properties to a ceramic material in manufacture of a ceramic laminate and a plenty of metallizing performance by composing it of an inorganic component containing specific amount of one or more types of MgO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , etc., in specific amounts of CuO powder and PbO powder, and organic vehicle component.

CONSTITUTION: An inorganic component containing 0.5-10wt.% of at least one or more types selected from MgO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , NiO , TiO_2 , WO_3 , CaO , ZnO in 80.0-99.0wt.% of CuO powder and 0.5-10.0wt.% of PbO , and an organic vehicle component made at least of organic binder and solvent are provided. When a laminated ceramic capacitor containing lead composite perovskite compound as dielectric 2 is manufactured, the above paste composition is employed as an inner electrode paste composition, organic binder is removed by heat treating in the air, an inner electrode 1 is reduced by heat treating in hydrogen, and the dielectric 2 and the electrode 2 are sintered by heat treating in nitrogen.

COPYRIGHT: (C) 1991, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-48415

⑬ Int. Cl.

H 01 G 4/12

識別記号

3 5 8
3 6 4

庁内整理番号

7135-5E
7135-5E

⑭ 公開 平成3年(1991)3月1日

審査請求 未請求 請求項の数 16 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ベースト組成物および積層セラミックコンデンサの製造方法

⑯ 特 願 平1-184068

⑰ 出 願 平1(1989)7月17日

⑱ 発 明 者	中 谷 誠 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	祐 伯 聖	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	西 村 勉	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	箱 谷 靖 彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外 1 名	

明 細 書

1、発明の名称

ベースト組成物および積層セラミックコンデンサの製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) CuO粉末80.0～99.0重量%、PbO粉末0.5～10.0重量%に、MgO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、NiO、TiO₂、WO₃、CaO、ZnOより選ばれた少なくとも1種以上を0.5～1.0重量%含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分を備えたことを特徴とするベースト組成物。
- (2) 鉛複合ペロブスカイト化合物を誘電体とする積層セラミックコンデンサの製造方法であって、内部電極ペースト組成物が、CuO粉末80.0～99.0重量%、PbO粉末0.5～10.0重量%に、MgO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、NiO、TiO₂、WO₃、CaO、ZnOより選ばれた少なくとも1種以上を0.5～1.0重量%含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶

剤よりなる有機ビヒクル成分とからなり、空気中での熱処理により有機バインダの除去を行う工程と、水素中での熱処理により内部電極の還元を行う工程と、真空中での熱処理により誘電体と内部電極の焼結を行う工程とからなることを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

- (3) 有機バインダの除去を300～800℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項(2)記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。
- (4) 還元熱処理を150～300℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項(2)記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。
- (5) 焼成温度が850～1050℃の温度範囲であることを特徴すると請求項(2)記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。
- (6) 誘電体組成物が、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃、PbTiO₃、Pb(Ni_{1/3}W_{1/3})O₃、の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項(2)記載の積層セラミックコンデンサの製造方

法。

- (7) ガラス—セラミック混合物を絶縁材料とするセラミック多層配線基板の製造方法であって、導体配線ペースト組成物が、 CuO 粉末80.0～99.0重量%、 PbO 粉末0.5～10.0重量%に、 MgO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 NiO 、 TiO_2 、 WO_3 、 CaO 、 ZnO より選ばれた少なくとも1種以上を0.5～10重量%含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分とからなり、空気中での熱処理により有機バインダの除去を行う工程と、水素中での熱処理により内部電極の還元を行う工程と、真空中での熱処理により誘電体と内部電極の焼結を行う工程とからなることを特徴とする多層セラミック配線基板の製造方法。
- (8) 有機バインダの除去を300～800℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項(7)記載の多層セラミック配線基板の製造方法。
- (9) 還元熱処理を150～300℃の温度範囲で

を特徴とする多層セラミック配線基板の製造方法。

- (10) 有機バインダの除去を300～800℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項(9)記載の多層セラミック配線基板の製造方法。
- (11) 還元熱処理を150～300℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項(10)記載の多層セラミック配線基板の製造方法。
- (12) 焼成温度が850～950℃の温度範囲であることを特徴とする請求項(11)記載の多層セラミック配線基板の製造方法。
- (13) 抵抗体材料が珪化物とガラス混合物を主成分とするペーストより成ることを特徴とする請求項(12)記載の多層セラミック配線基板の製造方法。
- (14) 誘電体組成物が、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$ の混合物を主成分とすることを特徴とする請求項(13)記載の多層セラミック配線基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

行うことを特徴とする請求項(7)記載の多層セラミック配線基板の製造方法。

- (15) 焼成温度が850～950℃の温度範囲であることを特徴すると請求項(7)記載の多層セラミック配線基板の製造方法。
- (16) ガラス—セラミック混合物を絶縁材料とするセラミック多層配線基板の内部に、鉛塩ペロブスカイト化合物を誘電体とするコンデンサおよび/もしくは、抵抗体を形成する方法であって、導体配線ペースト組成物が CuO 粉末80.0～99.0重量%、 PbO 粉末0.5～10.0重量%に、 MgO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 NiO 、 TiO_2 、 WO_3 、 CaO 、 ZnO より選ばれた少なくとも1種以上を0.5～10重量%含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分とからなり、空気中での熱処理により有機バインダの除去を行う工程と、水素中での熱処理により内部電極の還元を行う工程と、真空中での熱処理により誘電体と内部電極の焼結を行う工程とからなること

本発明はセラミック積層体の製造方法とそれに適用するための導体ペースト組成物に関するものである。セラミック積層体としては、多層セラミック配線基板及び積層セラミックコンデンサ等が挙げられる。

従来の技術

多層基板に用いられる導体材料としては、 Au 、 Pt 、 Pd 等の貴金属と W 、 Mo 、 Cu 等の卑金属が使用される。この金属材料に有機バインダ、溶剤を加えてペースト状にしたものをアルミナなどの絶縁基板上にスクリーン印刷し、焼き付けて導体パターンを形成するものである。また、多層基板ではこれらの導体ペーストの他、絶縁材料としてのセラミックやガラス粉末を有機バインダを溶かした溶剤中に分散させたものを用いて多層化する方法と、前記絶縁粉末、有機バインダ等からなるグリーンシート上に、前記導体ペーストでパターン形成したものを積層して多層化する方法がある。これらに使用される金属導体材料に注目すると、 Au 、 Ag/Pd 、は空気中で焼成できる

反面、貴金属であるためコストが高い。一方W、Mo、Cuは、半金属で安価であるが焼成雰囲気を選ん雰囲気か中性の雰囲気で行う必要がある。

またW、Moでは、1500℃以上の高温焼成となる。さらに信頼性の面からAuでは、半田食われが問題となり、Ag/Pdでは、マイグレーション及び導体抵抗が高いという問題がある。そのため導体抵抗が低く、マイグレーションが少なく、半田付け性も良好なCuが近年注目されつつある。

しかし、前記のようにCuを用いるためには、通常のような中性の雰囲気中で焼成を行う必要がある。そして、窒素雰囲気中ではペースト中の有機バインダの分解除去が困難となる。これは、窒素中の酸素濃度が低いためバインダの分解が起こらず、カーボンの形で残りメタライズ性能(シート抵抗、半田濡れ性、接着強度)に悪影響を及ぼす。逆に酸素濃度が高いと、銅電極が酸化され半田付け性能が悪くなる。そのため焼成は、窒素雰囲気中に若干の酸素をコントロールしながら行うこ

とが要求される。また積層セラミックコンデンサのようなグリーンシートを用いた積層体においても同じ様な問題が起こる。

すなわち、誘電体などのグリーンシート中に含まれる有機バインダの除去が困難となり、その除去が完全でないとバインダは、炭化されたまま残り層間にブリスタを発生させたり、電極-誘電体間のマッチングを悪くさせる要因となる。

そこで、このバインダ除去とCuメタライズを両立させる方法が提案された。それは、電極の出発原料に酸化銅を用いる方法で、この方法によればあらかじめ空気中で脱バインダのための熱処理を行い、その後酸化銅を還元して金属銅にし、さらに窒素中で焼成を行うものである。この方法は、あらかじめ脱バインダを行い、還元さらに焼成するためCu電極の積層体をうめるには最適な方法である。この酸化銅による多層化方法は、たとえば特願昭59-147833号、酸化銅ペーストは特願昭60-23846号、特願昭62-121912号、特願昭60-140816号に述べられている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記のような構成では、次のような解決すべき課題が明らかとなった。それは、上記のようなセラミック積層体において、セラミック材料と酸化銅ペーストとの焼成時のマッチング性がセラミック材料の組成によって異なる点にある。従って、酸化銅ペーストの組成も積層するセラミック材料によって選択する必要がある。しかし、従来の酸化銅ペーストでは、焼成時にクラックや、デラミネーションが発生し、また電極メタライズ性(接着強度、シート抵抗など)も問題点を有していた。

本発明は上記課題に鑑み、セラミック積層体の作製に対しセラミック材料とマッチング性が良好で、かつメタライズ性能に富む酸化銅ペーストとそれを用いたセラミック積層体の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために本発明の酸化銅ペーストの組成が、CuO粉末80.0～99.0重量%

PbO粉末0.5～10.0重量%に、MgO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、NiO、TiO₂、WO₃、CaO、ZnOより選ばれた少なくとも1種以上を0.5～10重量%含有した無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分とからなり、セラミック積層体の製造方法が、空気中での熱処理により有機バインダの除去を行う工程と、水素中での熱処理により内部電極の還元を行う工程と、窒素中での熱処理により誘電体と内部電極の焼結を行う工程とから構成されたものである。

作用

本発明は、セラミック積層体をつくる上で上記した構成のCuOペーストを用いること、及び前記の製造法により、セラミック材料と良好なマッチング性を得ることができるものである。CuOペーストは、CuOの他にPbOを添加し、さらにMgO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、NiO、TiO₂、WO₃、CaO、ZnOより選択された添加剤を加えることにより構成される。そして、

本発明のセラミック積層体としては、主にセラミック多層配線基板や積層セラミックコンデンサ等に適用される。

一般にセラミック多層配線基板に使用される基板材料は、銅の融点(1083℃)以下で焼結させる必要性から、主にガラス-セラミック複合タイプが使用される。

これは、アルミナ等のセラミック粉に珪酸鉛ガラスなどの低軟化点ガラス粉を混合させたもので、ガラスは低温焼成化、アルミナは強度補強の働きがある。珪酸鉛ガラス粉を使用する理由は、ガラス材料の中でも低軟化点ガラスであること、また焼結特性に優れていること、及び熱膨張係数がS1のそれに近いため基板上へのベアチップ実装に適していることなどからである。

また、積層セラミックコンデンサの誘電体材料には、銅を電極とするための鉛複合ペロブスカイト材料が用いられる。これは前記と同様、銅の融点以下で焼結させる必要性から必然的に決定されたものである。以上のようなセラミック積層体組

成物に対して本発明のCuOペーストは、PbOと他の添加物を同時に加えることで基板材料との濡れ性、反応性を高めることができ、Cuと積層体組成物との一体化に適している。

また積層体の製造性の概要は、本発明のCuOペーストとセラミック材料による生積層体を形成(主にセラミック組成物のグリーンシートとCuOペーストによる印刷と積層される。)し、空気中での熱処理で膜バインディングを行う。導体の出発原料にCuOを用いる理由はまさにこの点にある。すなわち本工程では、積層体中の有機バインダのみが除去され内部のCuOや他の添加物は何の反応も、焼結も起こらない。つぎに低温でセラミック材料を還元せずにCuOのみを還元する(望ましくは、150~300℃の水素雰囲気)。さらに窒素雰囲気での焼成でセラミック材料と導体材料の焼結を行う(望ましくは、900~950℃程度)。

導体層のCuO粉は膜バインディング時において、大きな焼結反応が起こらない反面、還元時にCu金

属となり著しい体積収縮が起こる。そのためCuO粉のみの導体組成では、Cuの収縮が大きすぎるため電極とセラミック層間に隙間が生じたり、セラミック層にクラックが生じる原因となる。しかし本発明のCuO組成物では上記のような問題が起こらない。つまり、添加物のPbOは、融点(880℃)付近でセラミック材料と反応し、さらに他の添加物を同時に添加することで電極層の焼結収縮がセラミックのそれと大差なくなる。その結果良好なメタライズ性能が得られる。PbO単独での添加では、セラミック材料との反応がよいものの電極層の収縮が大きすぎるため、デラミネーションが発生し易い。また他の添加物だけでは、単にフィラーとして働くのみでセラミックとの密着性が得られずクラックの発生の原因となる。

また、CuO粉の量に対して総添加物量が0.1重量%以下では、良好なメタライズ性が得られず、逆に2.0重量%以上では、導体層の収縮が小さすぎるため焼結体とのマッチング性が悪くなる。望

ましくは、PbOが1~3重量%、他の添加物が1~5重量%が良い。

実施例1

以下本発明の一実施例の積層セラミックコンデンサについて、図面を参照しながら説明する。第1図は本発明の第一の実施例における積層セラミックコンデンサの概要図を示すものである。第1図において、1は内部電極層、2はセラミック誘電体材料、3は外部電極である。

以上のように構成された積層セラミックコンデンサについて、以下詳細に説明する。

誘電体材料の組成及びグリーンシートの組成は第1表に示す通りである。

(以下 余 白)

第1表 誘電体組成、グリーンシート組成

誘電体	$Pb(Mg_{1/2} Nb_{1/2})O_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb(Ni_{1/2} W_{1/2})O_3$ 、 0.7, 0.2, 0.1	100wt%
	有機バインダ PVB	7wt%
グリーンシート	可塑剤 DBP	5wt%
	溶剤トルエン/エタノール 7/3	40wt%

まず本発明にかかる誘電体材料は、

$Pb(Mg_{1/2} Nb_{1/2})O_3$ をベースとし他に $PbTiO_3$ 、 $Pb(Ni_{1/2} W_{1/2})O_3$ を加えたものを使用した。平均粒径は、 $1.5\mu m$ で、誘電体はあらかじめ Mg コロンバイトを作製し (MgO 、 Nb_2O_5 を $1000^\circ C$ で煅焼する。)、後に他の成分を加えて再度煅焼 (約 $800^\circ C$)、粉砕して得たものである。この誘電体を無機成分として、有機バインダにはポリビニルブチラール、可塑剤として DBP、溶剤としてトルエンとエタノールの混合液を用いてスラリーとした。こ

のスラリーをドクターブレード法で、有機フィルム上に塗膜しグリーンシートとした。乾燥後の膜厚は、約 $30\mu m$ であった。

次に、酸化銅ペーストの作製方法について説明する。

酸化銅粉は、平均粒径 $2.5\mu m$ のものを用い、他に試薬の PbO 、 MgO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 NiO 、 TiO_2 、 WO_3 、 CaO 、 ZnO をそれぞれ第2表に示すような無機組成とした。

(以下 余 白)

第2表 CuOペースト組成

	Nb	CaO	PbO	H ₂ O	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	NiO	TiO ₂	MoS ₃	CaO	ZnO
1	99.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	98	0.5	0.3	0.3	—	0.3	0.2	0.3	0.2	—	—	—
3	95	2	0.6	0.6	—	0.6	0.4	0.6	0.2	—	—	—
4	90	2	2	2	—	2	1	0.5	0.5	—	—	—
5	85	2	2	3	—	2	2	2	2	—	—	—
6	80	3	3	3	—	3	3	3	2	—	—	—
7	70	5	5	5	—	5	5	3	2	—	—	—
8	95	2	5	5	—	1.5	1.5	1	1	—	—	—
9	95	2	0.6	0.6	0.4	0.5	0.6	0.4	—	—	—	—
10	95	2	0.6	0.4	0.6	0.4	0.6	0.4	—	—	—	—
11	95	2	0.6	0.8	—	0.4	0.2	0.2	0.2	0.6	—	—
12	95	2	0.6	0.2	—	0.8	0.2	0.2	0.4	0.5	—	—
13	95	—	1	1	—	1	1	0.5	0.5	—	—	—

次に、有機成分のビヒクル組成は、溶剤としてテルピネオールを用い、バインダであるエチルセルロースを溶かしたものを用いた。この有機ビヒクルと前記の無機組成物を三段ロールにて混練ペーストとした。

次に、積層コンデンサの製造方法について説明する。

前記 CuO ペースト (No.4) を前記の誘電体グリーンシート上に、スクリーン印刷して内部電極パターンを形成した。同様に作製した電極形成済みグリーンシートを、対向電極として構成されるように6枚重ねて積層し、熱プレスで $80^\circ C - 120 kg/cm^2$ の圧力で張り合わせた。そして、焼成後の寸法が $1.6 \times 3.2 mm$ となるように収縮率を考慮して切断した。電極の有効面積は、 $2.88 mm^2$ ($1.2 \times 2.4 mm$) であり、誘電体の有効総数は5層、誘電体層の厚みは焼成後で約 $20\mu m$ である。次に、この未焼結積層体の脱バインダを行う。本実施例に使用した誘電体グリーンシートの有機バインダ及び CuO ペースト中の有機バインダは、

それぞれブチラール樹脂、エチルセルロースである。したがって、空気中の熱処理で分解除去を行うためには、その分解性から300℃以上の温度が必要である。尚、脱バイングの温度は、バイングが分解する温度以上であれば良いが、必要以上の高温で行うと酸化第二銅の誘電体への拡散が多くなり誘電特性を悪くする。また脱バイングの温度条件の決定は、あらかじめ有機バイングの熱分析の結果に基づいて行うべきものである。なお脱バイング温度と誘電特性の結果を第3表に示す。

第3表 脱バイング温度と誘電特性

脱バイ温度 (℃)	容量 (nF)	誘電率 (%)	絶縁抵抗 (ohm)	誘電率 (k)
200	0.5	23.2	2.54E+12	34
300	41.2	0.33	4.23E+11	10500
600	42.6	0.43	5.43E+11	12040
800	40.1	0.54	5.55E+11	11060
900	32.3	2.23	1.23E+11	7760

尚各温度における保持時間は2時間で、昇温、降温スピードは100℃/時間で行った。評

第4表 還元温度と誘電特性

脱バイ温度 (℃)	容量 (nF)	誘電率 (%)	絶縁抵抗 (ohm)	誘電率 (k)
100	1.2	12.3	2.53E+11	78
150	43.5	0.34	3.45E+11	11500
200	40.6	0.45	8.45E+11	10560
300	36.7	0.65	6.53E+11	9760
400	12.3	3.45	9.45E+9	2040

このときの脱バイング温度は700℃で、焼成は900℃で行ったものである。性能評価の結果、金属銅への還元は、150℃以上で充分起こっているのがわかる。それ以下では、酸化銅のままで存在するので電極として機能せず誘電特性が得られなかったものと考えられる。逆に、350℃以上では、誘電体中の酸化鉛成分が還元され誘電体が灰色を呈する。誘電体中に金属銅が存在すると誘電特性が得られず、焼成の際金属銅とも反応して低融点のCu-Pb合金が析出する。従って還元温度は、150から300℃が適している。次に焼成工程を説明する。

値は、後の還元、焼成の各工程を経て、かつ外部電極として市販のCuペーストを端面に塗布し900℃-10分真空中で焼き付けた後の結果である。

脱バイングの温度としては、300℃から800℃の範囲が最適であり、300℃以下では、有機バイングの未分解でカーボンが残存し、誘電体中の酸化鉛を還元し誘電性がえられなかったものと考えられる。逆に、800℃以上では、誘電体が焼結した後の還元工程で、電極が還元できなくなるためと思われる。

次に還元工程では、パッチ式の電気炉において、水素100%の雰囲気中100℃~400℃の範囲で各温度5時間保持して検討した。その結果を第4表に示す。

(以下 余 白)

焼成は、真空雰囲気中のベルト式電気炉で実施した。内部残留酸素量は、1~2ppmで800℃~1100℃の範囲で実施した。以上のようにして作製された積層コンデンサの端子部に外部電極用のCuペーストを塗布して前記と同じ焼成炉で焼き付けた。

焼成の温度と誘電特性の評価結果を第5表に示す。

第5表 焼成温度と誘電特性

脱バイ温度 (℃)	容量 (nF)	誘電率 (%)	絶縁抵抗 (ohm)	誘電率 (k)
800	23.4	0.55	2.34E+11	5560
850	39.8	0.32	7.43E+11	11200
950	43.4	0.45	6.34E+11	12300
1050	37.3	1.23	2.24E+11	10780
1100	22.3	2.24	1.05E+11	5320

焼成温度の影響としては、850から1050℃の範囲で良好な誘電特性が得られている。

標準条件におけるCuペーストの評価結果を第6表に示す。

第6表 導体組成と誘電特性、マッチング性

CuOペースト No.	容量 (nF)	誘電率 (%)	セラミックス	クラック
1	25.0	1.25	×	×
2	38.9	0.31	○	△
3	45.3	0.41	●	○
4	42.3	0.55	●	○
5	39.9	0.98	×	×
6	35.2	0.56	×	△
7	29.5	1.20	×	△
8	25.6	2.2	×	○
9	38.5	0.68	○	○
10	35.1	0.87	●	●
11	34.2	0.58	○	●
12	29.4	1.05	○	○
13	5.8	2.14	×	×

第6表から、添加物としてPbO単独では、セラミックスが発生し易く、他の添加物と同時に添加したものは、有効な誘電性やマッチングが得られている。また、その他の添加物も単独で添加したものは、セラミックスが発生している。

200 μ mで、スルーホールのための穴がパンチングによって開けられている。

つぎにCuOペーストは、同様に実施例1のものを用いた。

多層基板の作製は、前記のグリーンシート上に前記CuOペースト(No.4)で導体パターンをスクリーン印刷する。同様にして、実施例1で作製した誘電体グリーンシート上にCuOペースト(No.4)で電極パターンをスクリーン印刷し、前記基板用グリーンシートと誘電体用グリーンシートを所望の枚数積層し、加熱圧着した。このとき、誘電体グリーンシートは基板用グリーンシートの内部に構成されるようにした。次に、積層された未焼結基板を脱バインダ、還元、焼成の各工程を経て作製する。

各工程の条件は実施例1の標準条件(脱バインダ、還元、焼成が600℃、200℃、900℃)で行った。

このようにして作製された多層基板の表面に、市販のCuペーストを用いて最上層パターンを印

実施例2

次に、セラミック基板と前記誘電体との複合化の例を示す。セラミック基板材料としては、第7表に示す組成のガラス及びアルミナ粉より構成されている。

第7表 基板組成

無機材料	重量比 (wt%)
SiO ₂	20
Al ₂ O ₃	5
CaO	5
BaO	5
B ₂ O ₃	2.5
PbO	10
Na ₂ O	2.5
セラミック	Al ₂ O ₃ 50

第7表に示す組成の基板材料は、焼結温度が約900℃である。この材料を実施例1のように有機バインダと増剤、可塑剤を加えてグリーンシートを作製する。

基板材料によるグリーンシートは、厚みが約

100 μ mで、スルーホールのための穴がパンチングによって開けられている。また、この基板の表面にさらに、グレース抵抗体を印刷し、焼成した。グレース抵抗体の特性を評価するために、比較のためアルミナ基板状に形成したものも同時に作製し評価した。その結果を第8表に示す。

第8表 グレース抵抗体特性

材料公称	素子抵抗		H-TCR
抵抗	絶縁基板上	アルミナ上	ppm/℃
(Ω/\square)			
10	11.3	11.2	120
100	95.2	101.3	59
1 K	685	718	-36
10 K	9.88K	10.01K	-200

使用したグレース抵抗体は、珪酸バリウムガラスに珪化チタン粉末を混合したものにビニルを加えて造粒したものである。ガラスと珪化物の量によって、シート抵抗が10、100、1K、10K Ω/\square の4種類のものを用いた。第8表からもわかるように、アルミナ基板上と同等の性能

が得られており実用上の問題はない。

また、内部に形成した誘電特性も誘電率に換算して約5000以上得られ、誘電損失も約0.5%以下のものが得られた。

本実施例においては、グレース抵抗体を基板焼成の後で行ったが、基板内に形成し同時焼成しても同様な結果が得られた。このことは、基板材料中に、誘電体及び抵抗体を形成できることを意味し、今後の高密度な配線基板をうる上で有効な手段である。

発明の効果

以上のように本発明は、CuO粉末80.0～99.0重量%、PbO粉末0.5～10.0重量%に、MgO、Nb₂O₅、Ta₂O₅、NiO、TiO₂、WO₃、CaO、ZnOより選ばれた少なくとも1種以上を0.5～10.0重量%含有したペースト組成物を用いることにより、セラミック積層体の作製の際、セラミック材料とマッチング性に富む、良好な積層体を得られる。

また、積層体の製造方法が、空気中での熱処理

による脱バインダ工程と、水素中での熱処理による還元工程と、窒素中での焼成工程とから構成されるもので、これにより雰囲気コントロールが容易で、信頼性に富むCuメタライズが可能となった。

4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の第一の実施例における積層セラミックコンデンサの概略図である。

1……内部電極層、2……誘電体材料、3……外部電極層。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

第 1 図

